

20. 7. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 7 月 1 8 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 2 7 6 3 8 1
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 2 7 6 3 8 1]

出 願 人 シナノケンシ株式会社
Applicant(s):

REC'D 10 SEP 2004

WIPO

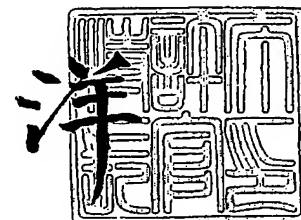
POT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 8 月 2 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 P0357222
【提出日】 平成15年 7月18日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01M 8/02
【発明者】
 【住所又は居所】 長野県小県郡丸子町大字上丸子 1 0 7 8 シナノケンシ株式会社
 内
 【氏名】 橋爪 仁
【発明者】
 【住所又は居所】 長野県小県郡丸子町大字上丸子 1 0 7 8 シナノケンシ株式会社
 内
 【氏名】 清水 誠
【発明者】
 【住所又は居所】 長野県小県郡丸子町大字上丸子 1 0 7 8 シナノケンシ株式会社
 内
 【氏名】 八幡 富男
【特許出願人】
 【識別番号】 000106944
 【氏名又は名称】 シナノケンシ株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100077621
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 綿貫 隆夫
【選任した代理人】
 【識別番号】 100092819
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 堀米 和春
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 006725
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9702285

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

電解質膜の一方の面にカソード層が形成され、他方の面にアノード層が形成されたセルを有し、供給されるメタン等の燃料と酸素等の酸化剤との間で、前記電解質膜を介して酸化還元反応が生起されて起電力が生じる燃料電池において、

前記カソード層とアノード層の少なくとも一方に、絹素材を焼成して炭化した絹焼成体を含むことを特徴とする燃料電池。

【請求項 2】

前記絹焼成体に触媒金属が担持されていることを特徴とする請求項 1 記載の燃料電池。

【請求項 3】

前記絹焼成体に、触媒金属が担持されたカーボン粉末を含む触媒層が形成されていることを特徴とする請求項 1 記載の燃料電池。

【請求項 4】

前記触媒金属が、白金もしくは白金ルテニウムであることを特徴とする請求項 2 または 3 記載の燃料電池。

【請求項 5】

前記絹焼成体は、布状をなす絹素材が焼成されることにより空隙を有するシート状をなすことを特徴とする請求項 1～4 いずれか 1 項記載の燃料電池。

【請求項 6】

絹素材を焼成して炭化した絹焼成体からなることを特徴とする燃料電池用電極材。

【請求項 7】

前記絹焼成体に触媒金属が担持されていることを特徴とする請求項 6 記載の燃料電池用電極材。

【請求項 8】

前記絹焼成体に、触媒金属が担持されたカーボン粉末を含む触媒層が形成されていることを特徴とする請求項 6 記載の燃料電池用電極材。

【請求項 9】

前記触媒金属が、白金もしくは白金ルテニウムであることを特徴とする請求項 7 または 8 記載の燃料電池。

【請求項 10】

前記絹焼成体は、布状をなす絹素材が焼成されることにより空隙を有するシート状をなすことを特徴とする請求項 6～9 いずれか 1 項記載の燃料電池用電極材。

【請求項 11】

前記絹焼成体が、絹素材が 1000～3000℃の高温で焼成されたものであることを特徴とする請求項 6～10 いずれか 1 項記載の燃料電池用電極材。

【請求項 12】

前記絹焼成体が賦活処理されて表面に多数の微細ホールが形成されていることを特徴とする請求項 6～11 いずれか 1 項記載の燃料電池用電極材。

【請求項 13】

不活性ガス雰囲気中で、絹素材を複数段の焼成工程で焼成し、炭化する絹焼成体からなる燃料電池用電極材の製造方法であって、

前記絹焼成体の製造における前記各段の焼成工程において、

各焼成温度まで、毎時 100℃以下の昇温速度で昇温し、該焼成温度で数時間保持して焼成し、

焼成後常温まで冷却し、

次段の焼成工程では前段の焼成工程よりも高い焼成温度で焼成することを特徴とする燃料電池用電極材の製造方法。

【請求項 14】

最終段の焼成温度を 1000～3000℃の温度範囲内の温度で行うことを特徴とする請求項 13 記載の燃料電池用電極材の製造方法。

【請求項 15】

絹焼成体に触媒金属を担持する工程を含むことを特徴とする請求項 13 または 14 記載の燃料電池用電極材の製造方法。

【請求項 16】

単糸等よりなる布状をなす絹素材を焼成することを特徴とする請求項 13 ～ 15 いずれか 1 項記載の燃料電池用電極材の製造方法。

【請求項 17】

二次焼成体を高温の水蒸気に晒して賦活処理する工程を含むことを特徴とする請求項 13 ～ 16 いずれか 1 項記載の燃料電池用電極材の製造方法。

【書類名】明細書**【発明の名称】燃料電池、燃料電池用電極材およびその製造方法****【技術分野】****【0001】**

本発明は、燃料電池、燃料電池用電極材およびその製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

図7は、従来の燃料電池におけるセル10の構造の一例を示す。

12は電解質膜である。この電解質膜12の一方の面にカソード層14が形成され、他方の面にアノード層（燃料極）16が形成されてセル10構造が構成される。カソード層14とアノード層16には図示しない電極板が取り付けられ、この両電極板にリード線（図示せず）が取り付けられる。

このセル10に、燃料と、酸素または酸素含有ガス（酸化剤）とが供給され、電解質膜12を介して酸化還元反応が生起されて起電力が生じるのである。

【0003】

カソード層14およびアノード層16には、電極反応を促進する触媒金属を担持させた電極材14a、16aがそれぞれ設けられている。この電極材に電極板が取り付けられて電極に形成される。

電極材には種々のものが検討されているが、燃料やガスの拡散層となるカーボクロス（あるいはカーボンペーパー）14b、16bに触媒層14c、16cがそれぞれ形成されて成る。

触媒層14c、16cは、カーボン粉末に白金やルテニウムの触媒金属を担持し、この触媒金属を担持したカーボン粉末をナフィオン溶液等の溶媒に混合してペースト状に形成し、このペーストをカーボクロス14b、16bに塗布し、次いで加温して溶媒を揮散させることによって形成される（特許文献1）。

【特許文献1】特開平6-20710号

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

上記のように、カーボクロス（あるいはカーボンペーパー）14b、16bに、触媒金属を担持したカーボン粉末を塗布して触媒層14c、16cを形成する構成においては、良好な通気が図れず、良好な触媒利用が困難となる。結果的に多量のカーボン粉末、ひいては多量の触媒金属を必要とし、きわめてコストが高くなるという課題がある。

炭素繊維から作られるカーボンペーパーは柔軟性に欠ける。

カーボクロスは柔軟性があり折れにくい、燃料の浸透性、触媒の担持性等を最適にすることはコスト高になり、実用性に欠けるという課題があった。

本発明は上記課題を解決すべくなされたものであり、その目的とするところは、コストの低減化が図れ、また電池特性に優れる燃料電池、燃料電池用電極材およびその製造方法を提供するにある。

【課題を解決するための手段】**【0005】**

本発明に係る燃料電池は、電解質膜の一方の面にカソード層が形成され、他方の面にアノード層が形成されたセルを有し、供給されるメタン等の燃料と酸素等の酸化剤との間で、前記電解質膜を介して酸化還元反応が生起されて起電力が生じる燃料電池において、前記カソード層とアノード層の少なくとも一方に、絹素材を焼成して炭化した絹焼成体を含むことを特徴とする。

【0006】

また、前記絹焼成体に触媒金属が担持されていることを特徴とする。

あるいは、前記絹焼成体に、触媒金属が担持されたカーボン粉末を含む触媒層が形成されていることを特徴とする。

前記触媒金属は、白金もしくは白金ルテニウムであると好適である。

【0007】

前記絹焼成体は、布状をなす絹素材が焼成されることにより空隙を有するシート状をなすようにすると好適である。

この絹焼成体は柔軟性を有し、電極の形状に合わせて変形できる。また、布状（織布、編地、不織布を含む）のものを焼成することによって、空間的に立体構造をなし、隙間を有することから、燃料、ガスの浸透性に優れ、触媒金属の担持性にも優れる。

【0008】

本発明に係る燃料電池用電極材は、絹素材を焼成して炭化した絹焼成体からなることを特徴とする。

また、前記絹焼成体に触媒金属が担持されていることを特徴とする。

あるいは、前記絹焼成体に、触媒金属が担持されたカーボン粉末を含む触媒層が形成されていることを特徴とする。

前記触媒金属が、白金もしくは白金ルテニウムであると好適である。

また、前記絹焼成体は、布状をなす絹素材が焼成されることにより空隙を有するシート状をなすことを特徴とする。

前記絹焼成体が、絹素材が1000～3000℃の高温で焼成されたものであることを特徴とする。

前記絹焼成体が賦活処理されて表面に多数の微細ホールが形成されていると好適である。

【0009】

本発明に係る燃料電池用電極材の製造方法は、不活性ガス雰囲気中で、絹素材を複数段の焼成工程で焼成し、炭化する絹焼成体からなる燃料電池用電極材の製造方法であって、前記絹焼成体の製造における前記各段の焼成工程において、各焼成温度まで、毎時100℃以下の昇温速度で昇温し、該焼成温度で数時間保持して焼成し、焼成後常温まで冷却し、次段の焼成工程では前段の焼成工程よりも高い焼成温度で焼成することを特徴とする。

【0010】

最終段の焼成温度を1000～3000℃の温度範囲内の温度で行うと好適である。

また、絹焼成体に触媒金属を担持する工程を含むことを特徴とする。

また、単糸等よりなる布状をなす絹素材を焼成することを特徴とする。

二次焼成体を高温の水蒸気に晒して賦活処理するようにすると好適である。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、絹焼成体は、繊維が寄り集まった単糸あるいは撚糸同士の間、あるいは不織布の繊維間には適宜な隙間があることから、燃料やガスの浸透性、拡散性に優れるので、発電効率が向上する。また、絹焼成体に担持された触媒、あるいは絹焼成体に形成された触媒層と燃料やガスの接触効率がよくなり、触媒機能が好適に発揮され、安定した起電力が生起される。

このように、ガスと触媒金属との接触効率が良好となるから、触媒金属量をそれだけ減じることができ、コスト低減が図れる。

また、絹焼成体が高温でも劣化しにくいので、燃料電池の寿命が長くなる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

図1は、本発明に係る燃料電池におけるセル20構造の一例を示す説明図である。

22は電解質膜である。この電解質膜22の一方の面にカソード層24が形成され、他方の面にアノード層（燃料極）26が形成されてセル20構造が構成される。カソード層24とアノード層26には図示しない電極板が取り付けられ、この両電極板にリード線（図示せず）が取り付けられる。

このセル20に、燃料と、酸素または酸素含有ガス（酸化剤）とが供給され、電解質膜22を介して酸化還元反応が生起されて起電力が生じるのである。

なお、燃料電池自体の種類は特に限定されるものではない。

【0013】

カソード層 24 およびアノード層 26 には、電極反応を促進する触媒金属を担持させた電極材 24a、26a がそれぞれ設けられている。この電極材に電極板が取り付けられて電極に形成される。

本発明では、この電極材 24a、26a に特徴がある。

以下、この電極材 24a、26a をその製造方法と共に説明する。

【0014】

電極材 24a、26a は、絹素材を焼成して炭化した絹焼成体に触媒金属が担持されたものである。

触媒金属は、白金、白金合金、白金ルテニウム、金、パラジウムなどが好適である。

ここで絹素材とは、家蚕あるいは野蚕からなる織物、編物、粉体、綿、糸等の総称である。これらを単独もしくは併用して焼成する。

絹素材の焼成温度は 1000～3000℃ の高温で行うようにする。

また焼成雰囲気は、窒素ガスやアルゴンガス等の不活性ガス雰囲気中、あるいは真空中で行い、絹素材が燃焼して灰化してしまうのを防止する。

【0015】

焼成条件は、急激な焼成を避け、複数段に分けて焼成を行うようにする。

例えば、不活性ガス雰囲気中で、第 1 次焼成温度（例えば 500℃）までは、毎時 10℃ 以下、好ましくは毎時 5℃ 以下の緩やかな昇温速度で昇温し、この第 1 次焼成温度で数時間保持して 1 次焼成する。次いで、一旦常温にまで冷却した後、第 2 次焼成温度（例えば 700℃）まで、やはり毎時 100℃ 以下、好ましくは 50℃ 以下の緩やかな昇温速度で昇温し、この第 2 次焼成温度で数時間保持して 2 次焼成するのである。次いで冷却する。同様にして、第 3 次焼成（例えば最終焼成の 2000℃）を行って絹焼成体を得る。なお、焼成条件は上記に限定されるものではなく、絹素材の種類、求める絹焼成体の機能等により適宜変更することができる。

【0016】

上記のように、焼成を複数段に分けて行うこと、また緩やかな昇温速度で昇温して焼成することによって、十数種類のアミノ酸が、非晶性構造と結晶性構造とが入り組んだタンパク高次構造の急激な分解が避けられ、黒色の艶のある柔軟な（フレキシブル性のある）絹焼成体が得られる。

【0017】

図 2 は粗粒シルクを 2000℃（最終段の焼成温度）の高温で焼成した場合の焼成物のラマンスペクトル図である。2681 cm^{-1} 、1570 cm^{-1} 、1335 cm^{-1} のところにピークが見られることからグラファイト化していることが理解される。

【0018】

図 3、図 4、図 5 は、粗粒シルクをそれぞれ 700℃、1000℃、1400℃ で焼成した場合の焼成物のラマンスペクトル図である。1400℃ の焼成温度になると、ピーク値は低いものの、上記 3 箇所でのピークが見られる。

1000℃ 未満の焼成温度の場合には、上記のピークが見られないことから、グラファイト化はほとんど起こっておらず、良好な導電性は期待できない。

したがって、電極材として用いる本発明では、絹素材を 1000～3000℃（最終段の焼成温度）の高温で焼成するようにする。

【0019】

上記のようにして、1400℃、2000℃ で絹素材（織布）を焼成して得た絹焼成体の比抵抗を測定（単糸をほぐしたフィラメントで測定）したところ、いずれも、約 1×10^{-5} ($\Omega \cdot \text{m}$) であり、グラファイト ($4 \sim 7 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$) には及ばないものの、炭素 (4×10^{-5}) より良好な比抵抗となり、良好な電気導電性を有していることがわかる。

【0020】

本発明に係る電極材の第 1 の実施の形態では、上記のようにして得られた絹焼成体にさ

らに触媒金属を担持させる。

触媒金属としては、前記のように、白金、白金合金、白金ルテニウム、金、パラジウムなどが好適である。

この触媒金属の担持方法は通常の工程で行える。

たとえば、白金の場合には、絹焼成体を、硝酸溶液あるいは過酸化水素水中に浸漬して前処理、乾燥をした後、絹焼成体に塩化白金酸溶液を塗布、あるいは絹焼成体を該溶液中に浸漬して絹焼成体に白金を担持させるようにする。

また、これら触媒を担持する前に、絹焼成体表面を賦活処理し、表面に凹凸を形成して、表面積を増大させるようにすると好適である。

なお、賦活処理は、例えば高温の水蒸気に上記絹焼成体を晒すことによって、絹焼成体表面に微小なホール（直径0.1nm～数十nm）を多数形成するなどして行える。

上記のようにして、絹焼成体に触媒金属が担持されたものをそのまま電極材24a、26aとして用いることができる。

【0021】

絹素材は、その糸（単糸）の太さ、撚り方、編み方、織り方、不織布の密度を調整して、布の厚さや密度等を自由自在に変更できるので、これら布の厚さや密度を調整することによって、得られる絹焼成体の通気性（燃料やガスの浸透性）を自在に調整できる。

そして、触媒金属は、得られた絹焼成体の、図6に示す1本1本の繊維の表面に担持され、またこれら繊維が寄り集まった単糸あるいは撚糸同士の間、あるいは不織布の繊維間には適宜な隙間があることから、触媒金属に対する燃料や空気の接触効率がよくなり、触媒機能が好適に発揮され、安定した起電力が生起される。

このように、ガスと触媒金属との接触効率が良好となるから、触媒金属量をそれだけ減じることができ、コスト低減が図れる。

【0022】

なお、図1では、作図上、電極材24a、26aの一部にのみ触媒金属が担持されているように記載されているが、絹焼成体を構成する全部の単糸、および繊維の表面にはほぼ均一に触媒金属が担持されているのである。

【0023】

また、絹焼成体は、柔軟でフレキシブル性に富み、どのような形状にでも変形できるので、取扱いが容易である。

また、絹焼成体は、高温でも劣化せず、したがって、燃料電池の寿命を長くできる。

【0024】

次に本発明に係る電極材の第2の実施の形態では、上記のように絹素材を焼成して得られた絹焼成体に、触媒金属が担持されたカーボン粉末を含む触媒層が形成されていることを特徴とする。

この触媒層は、従来と同じように、カーボン粉末に白金や白金ルテニウムの触媒金属を担持し、この触媒金属を担持したカーボン粉末をナフィオン溶液等の溶媒に混合してペースト状に形成し、このペーストをシート状をなす絹焼成体の表面（片面）に塗布し、次いで加温して溶媒を揮散させることによって形成するのである。

【0025】

触媒層自体の形成は従来と同じであるが、本実施の形態では、この触媒層を絹焼成体の上に形成するのである。布状の絹素材を焼成した絹焼成体は、前記のように、繊維が寄り集まった単糸あるいは撚糸同士の間、あるいは不織布の繊維間には適宜な隙間があることから、燃料やガスの浸透性、拡散性に優れるので、発電効率が向上する。また、絹焼成体に形成された触媒層と燃料やガスの接触効率がよくなり、触媒機能が好適に発揮され、安定した起電力が生起されるのである。

【実施例1】

【0026】

絹素材を、窒素ガス雰囲気中で、第1次焼成温度（450℃）まで、毎時50℃程度の緩やかな昇温速度で昇温し、この第1次焼成温度で5時間保持して1次焼成した。次いで

、一旦常温にまで冷却した後、窒素ガス雰囲気中で、第2次焼成温度(1000℃)まで、やはり毎時50℃程度の緩やかな昇温速度で昇温し、この第2次焼成温度で5時間保持して2次焼成した。冷却した後、窒素ガス雰囲気中で、第3次焼成温度(2000℃、最終焼成)まで、やはり毎時50℃程度の緩やかな昇温速度で昇温し、この第3次焼成温度で5時間保持して3次焼成した。冷却して図6に示す絹焼成体を得た。

この絹焼成体を、硝酸溶液あるいは過酸化水素水に浸漬して前処理をして後、上記のように、絹焼成体に、塩化白金酸溶液を塗布、噴霧し、あるいは絹焼成体をこれら容器に浸漬し、乾燥して、白金を担持した燃料電池用電極材を得た。

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】燃料電池のセル構造を示す模式的な説明図である。

【図2】粗粒シルクを2000℃の高温で焼成した場合の焼成物のラマンスペクトル図である。

【図3】粗粒シルクを700℃の高温で焼成した場合の焼成物のラマンスペクトル図である。

【図4】粗粒シルクを1000℃の高温で焼成した場合の焼成物のラマンスペクトル図である。

【図5】粗粒シルクを1400℃の高温で焼成した場合の焼成物のラマンスペクトル図である。

【図6】絹素材を2000℃で焼成した場合の、FE-SEM写真図である。

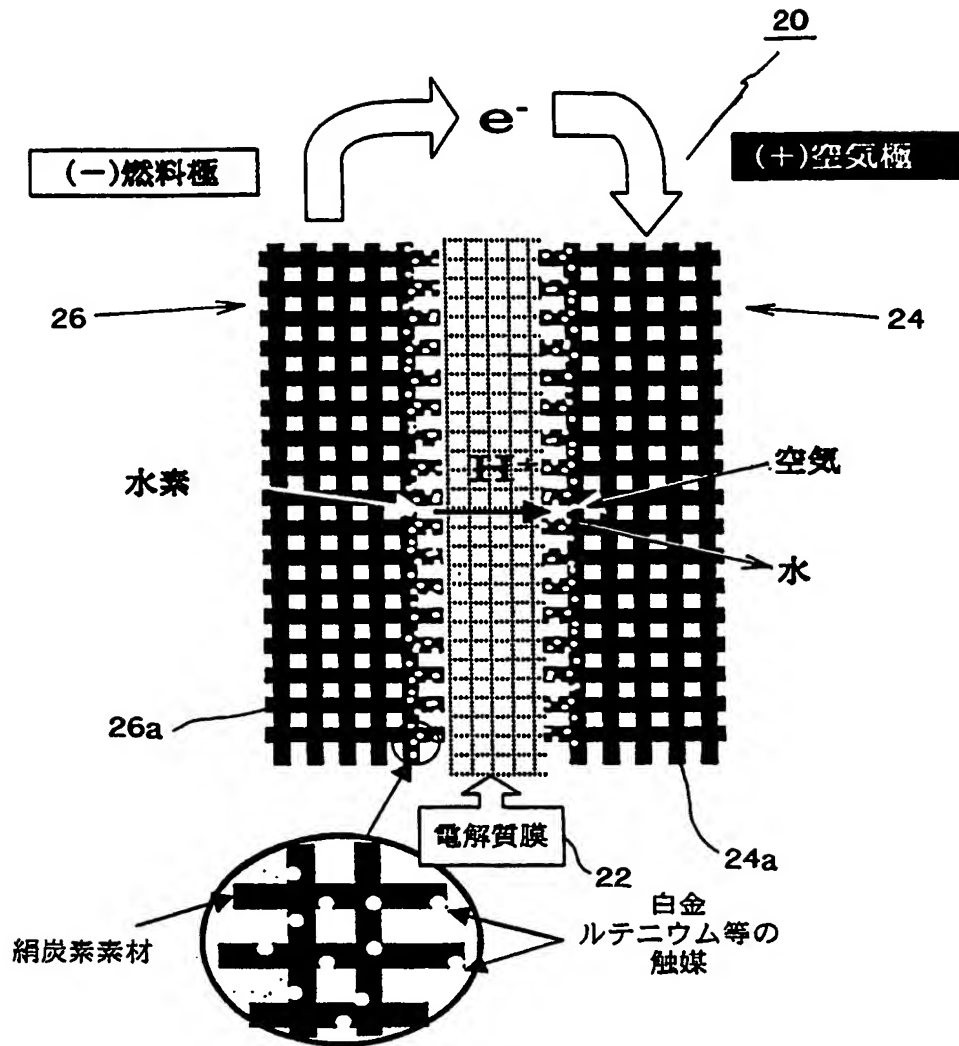
【図7】従来の燃料電池のセル構造を示す模式的な説明図である。

【符号の説明】

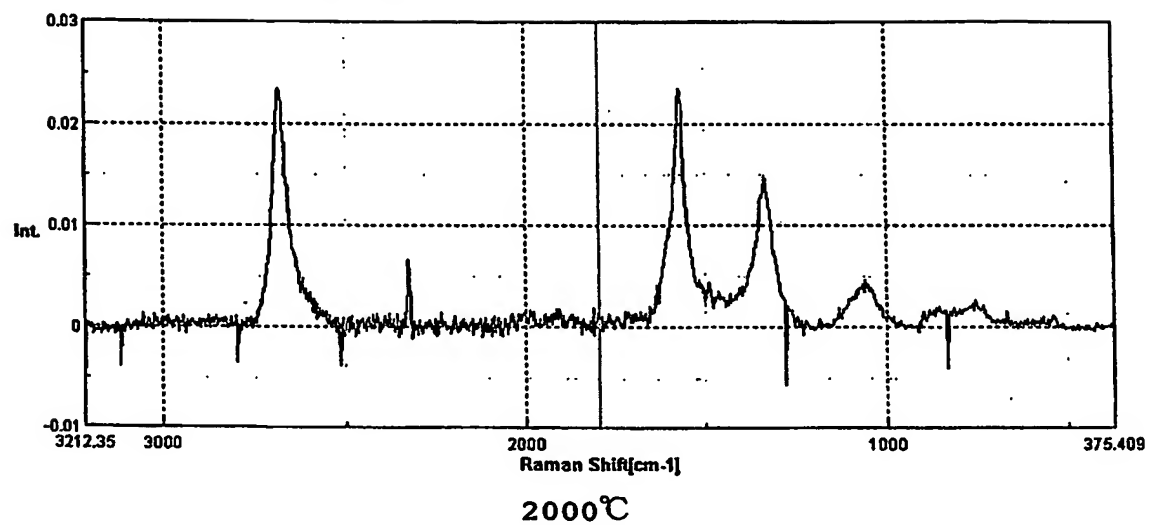
【0028】

- 20 セル
- 22 電解質膜
- 24 カソード層
- 24 a 電極材
- 26 アノード層
- 26 a 電極材

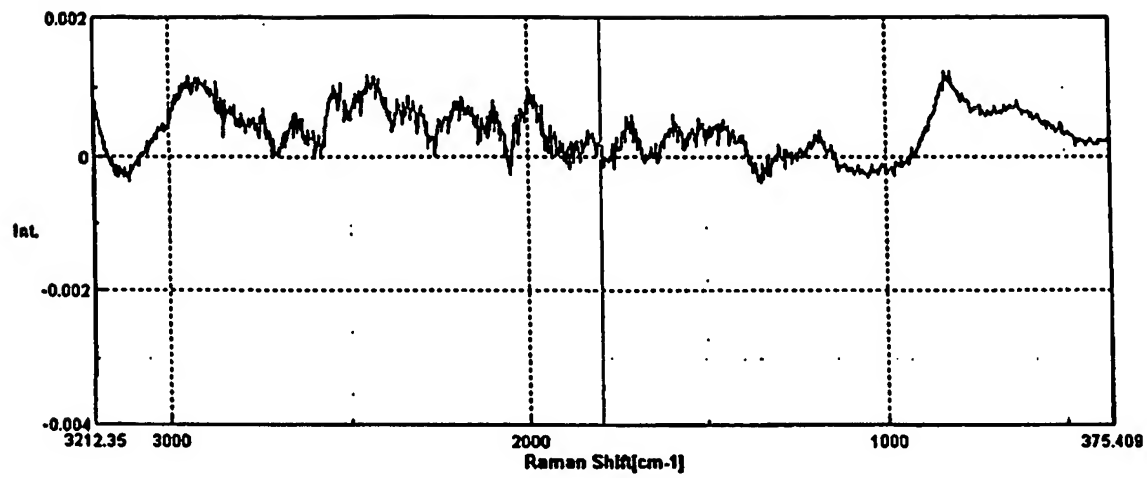
【書類名】図面
【図1】



【図2】

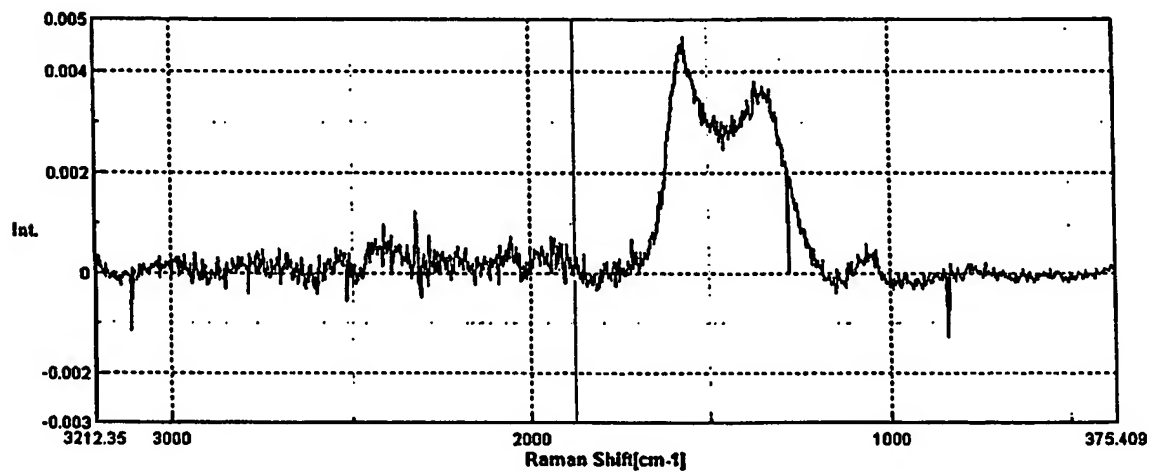


【図 3】



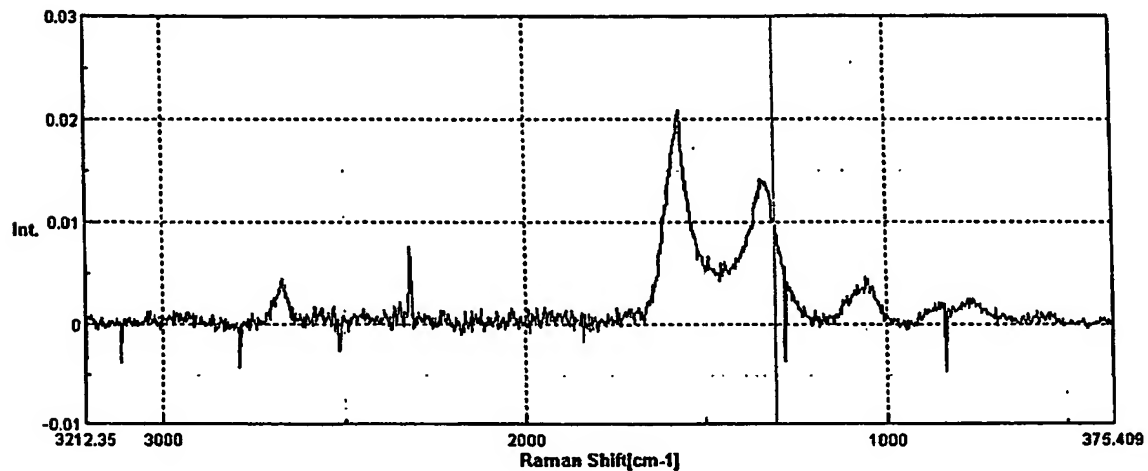
700°C

【図 4】



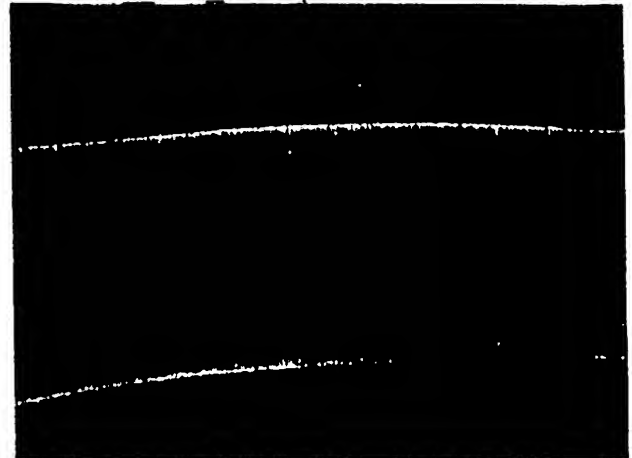
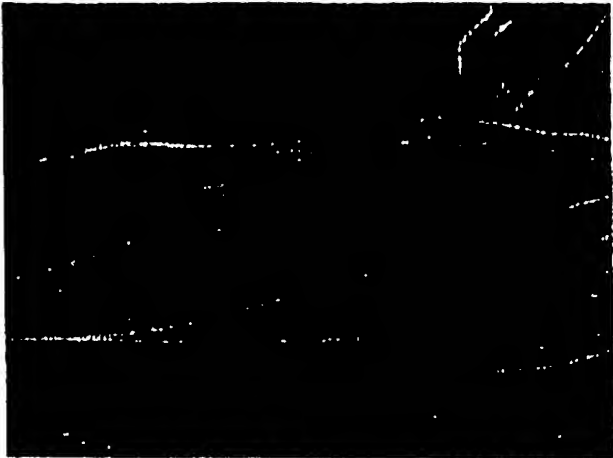
1000°C

【図 5】



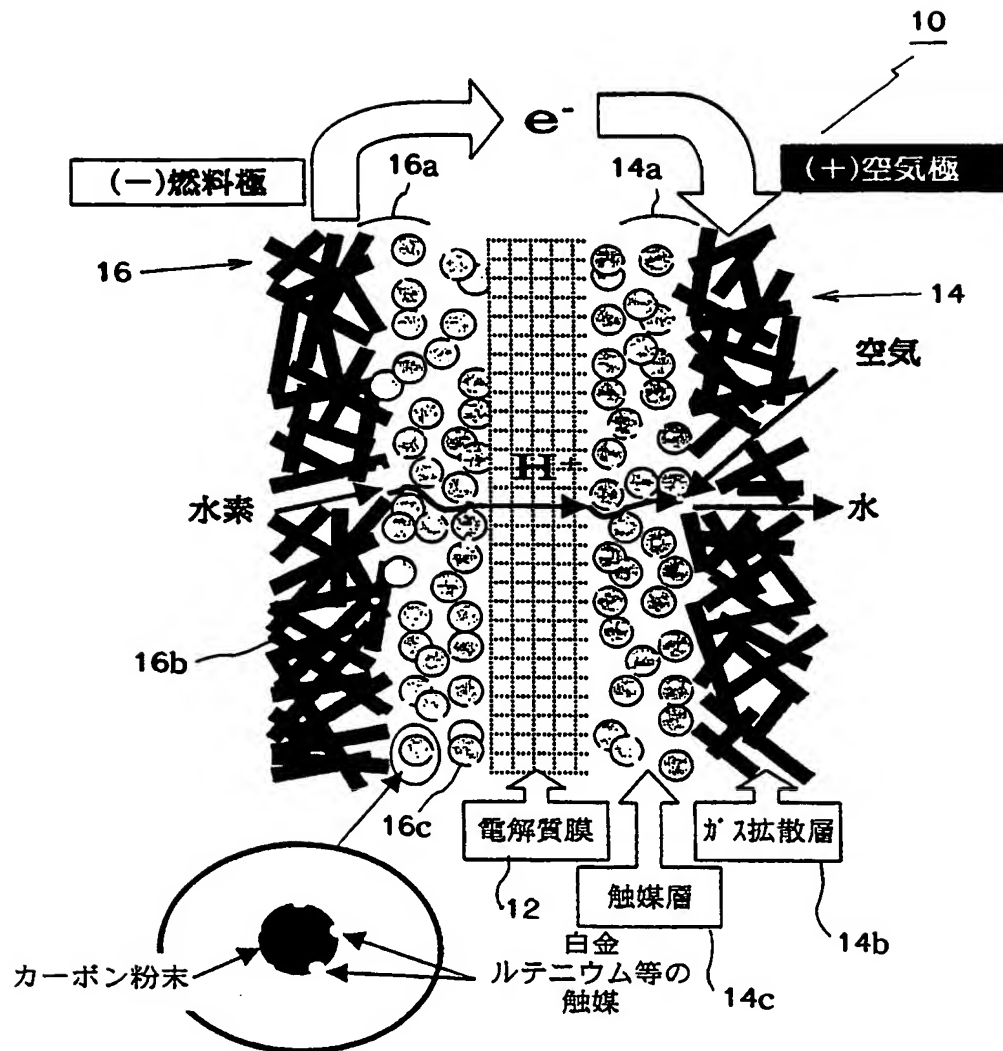
1400°C

【図6】



FE-SEM 2000°C

【図7】



【書類名】要約書**【要約】**

【課題】コストの低減化が図れ、また電池特性に優れる燃料電池を提供する。

【解決手段】電解質膜 22 の一方の面にカソード層 24 が形成され、他方の面にアノード層 26 が形成されたセル 20 を有し、供給されるメタン等の燃料と酸素等の酸化剤との間で、電解質膜 22 を介して酸化還元反応が生起されて起電力が生じる燃料電池において、カソード層 24 とアノード層 26 の少なくとも一方が、絹素材を焼成して炭化した絹焼成体に触媒金属が担持された電極材 24 a、26 b を含むことを特徴とする。

【選択図】図 1

特願 2 0 0 3 - 2 7 6 3 8 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 0 6 9 4 4]

1. 変更年月日
[変更理由]

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

新規登録

住 所
氏 名

長野県小県郡丸子町大字上丸子 1 0 7 8
シナノケンシ株式会社